

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354769

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

C08G 75/00

(21)Application number : 2000-181616

(71)Applicant : TOOPUREN:KK

(22)Date of filing : 16.06.2000

(72)Inventor : MIYOSHI MASARU
KOMIYAMA OSAMU

(54) METHOD FOR RECOVERING AND PURIFYING N-METHYL-2- PYRROLIDONE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for recovering and purifying N-methyl-2- pyrrolidone, which makes it possible to raise pH of N-methyl-2-pyrrolidone after being used for the synthesis of a polyarylene sulfide and recover N- methyl-2-pyrrolidone in high yields.

SOLUTION: In the method for recovering and purifying N-methyl-2- pyrrolidone from a polyarylene sulfide slurry obtained by reacting an alkali metal sulfide with a dihalo aromatic compound in an N-methyl-2-pyrrolidone solvent, a liquid obtained after the polyarylene sulfide is separated from the slurry and comprising mainly N-methyl-2-pyrrolidone is mixed with ammonia or an amine in an amount of 0.001-1 pt.wt. based on 100 pts.wt. of the liquid, and the mixture is distilled to thereby recover and purify the N-methyl-2- pyrrolidone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-354769

(P2001-354769A)

(43)公開日 平成13年12月25日(2001.12.25)

(51)Int.Cl.
C 0 8 G 75/00

識別記号

F I
C 0 8 G 75/00

キーワード(参考)
4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-181616(P2000-181616)

(22)出願日 平成12年6月16日(2000.6.16)

(71)出願人 300045097

株式会社トーブレン

東京都港区海岸一丁目16番1号

(72)発明者 三好 勝

千葉県市原市有秋台西2-6-1-303

(72)発明者 小味山 治

千葉県市原市有秋台西2-6-1-101

(74)代理人 100085545

弁理士 松井 光夫

Fターム(参考) 4J030 BA49 BB29 BB31 BC08

(54)【発明の名称】 N-メチル-2-ピロリドンの回収精製法

(57)【要約】

【目的】 PASの合成に使用した後のNMPのpHを上げると共に、極めて高い収率でNMPを回収し得るところのNMPの回収精製法を提供する。

【構成】 N-メチル-2-ピロリドン溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィドのスラリーからN-メチル-2-ピロリドンを回収精製する方法において、該スラリーからポリアリーレンスルフィドを分離した後のN-メチル-2-ピロリドンを主成分とする液体に、該液体100重量部に対して0.001~1重量部のアンモニア又はアミンを添加して蒸留することによりN-メチル-2-ピロリドンを回収精製する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 N-メチル-2-ピロリドン溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィドのスラリーから N-メチル-2-ピロリドン回収精製する方法において、該スラリーからポリアリーレンスルフィドを分離した後の N-メチル-2-ピロリドン主成分とする液体に、該液体 100 重量部に対して 0.001~1 重量部のアンモニア又はアミンを添加して蒸留することにより N-メチル-2-ピロリドン回収精製する方法。

【請求項 2】 N-メチル-2-ピロリドン主成分とする液体の pH が 8.5 未満（該液体に同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である）であるところの請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 回収精製された N-メチル-2-ピロリドンの pH が 8.5~12（該 N-メチル-2-ピロリドンに同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である）であるところの請求項 1 又は 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、N-メチル-2-ピロリドン回収精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 N-メチル-2-ピロリドン（以下では NMP と略すことがある）は、ポリアリーレンスルフィド（以下では PAS と略すことがある）、とりわけポリフェニレンスルフィド（以下では PPS と略すことがある）の重合用溶媒として有用である。工業的には該 NMP を循環使用することが、PAS の製造コスト低減のために必須である。

【0003】 しかし、PAS の合成に使用した後の NMP の pH は使用前と比べて低下する。例えば、PAS 合成に際してチオフェノールやジフェニルジスルフィド等の不純物が副生することにより、あるいは任意的に重合触媒の使用又は酸の添加により、使用前の NMP の pH が 8.5 以上であるのに対し、使用後では 8.5 未満となることがある。このような pH が 8.5 未満の NMP を PAS の合成に循環使用すると、脱水工程において、アルカリ金属硫化物の一部が硫化水素となって水と共に除去されて、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とのモル比に変動を生ずると言う問題、反応中間体である例えばクロロベンゼンナトリウムメルカプタドの生成が抑制されて PAS 収率が減少すると言う問題、並びに重合反応が不安定になり、得られる PAS の分子量及び熔融粘度が低下するという問題が種々生ずる。

【0004】 従って、従来、循環使用に当っては蒸留等により、PAS を合成した後の NMP 中に含まれるチオフェノール等の不純物を除去していたが、NMP の pH の調整も含め効率の良い方法がなく PAS のコスト高を

招いていた。

【0005】 特許第 2641501 号公報には、少なくとも、チオフェノール又は、ジフェニルジスルフィドのいずれか一方を含有する NMP にポリハロゲン化芳香族化合物及びアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を添加し、加熱処理した後、蒸留分離することを特徴とする NMP の精製方法が開示されている。該方法においては、アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を添加した後、蒸留により NMP を分離する前に加熱処理を施すことが必須であり、加熱処理をせずに直接蒸留を実施すればチオフェノールを殆ど除去することができない。該方法では、かかる加熱処理に相当の時間を要することから効率的ではなく、コスト高をも招く。更に、該公報には、該方法で得られる NMP の pH については何ら記載されていない。

【0006】 本出願人は、特許第 2641501 号公報記載の発明の欠点を解決し、アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ金属炭酸塩を添加した後に加熱処理を行わず、かつ蒸留操作のみでほぼ完全にチオフェノール等の不純物を除去することができると共に、回収した NMP の pH をも上げ得る N-メチル-2-ピロリドンの回収精製法を提案した（特開平 11-349566 号）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、PAS の合成に使用した後の NMP の pH を上げると共に、極めて高い収率で NMP を回収し得るところの NMP の回収精製法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく種々の検討を行った。その結果、従来技術が有する欠点を解決すると共に、上記の特開平 11-349566 号記載の発明に優る極めて高い NMP 回収率を提供する下記の本発明を完成するに至った。

【0009】 即ち、本発明は、（1）N-メチル-2-ピロリドン溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィドのスラリーから N-メチル-2-ピロリドン回収精製する方法において、該スラリーからポリアリーレンスルフィドを分離した後の N-メチル-2-ピロリドン主成分とする液体に、該液体 100 重量部に対して 0.001~1 重量部のアンモニア又はアミンを添加して蒸留することにより N-メチル-2-ピロリドン回収精製する方法である。

【0010】 好ましい態様として、（2）N-メチル-2-ピロリドン主成分とする液体 100 重量部に対して、アンモニア又はアミンを 0.005~0.5 重量部添加するところの上記（1）記載の方法、

【0011】 （3）N-メチル-2-ピロリドン主成分とする液体 100 重量部に対して、アンモニア又はアミンを 0.01~0.1 重量部添加するところの上記

(1) 記載の方法、

【0012】(4) N-メチル-2-ピロリドンの主成分とする液体の pH が 8.5 未満（該液体に同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である）であるところの上記 (1) ~ (3) のいずれか一つに記載の方法、

【0013】(5) N-メチル-2-ピロリドンの主成分とする液体の pH が 4.0 以上 8.5 未満（該液体に同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である）であるところの上記 (1) ~ (3) のい
10 づれか一つに記載の方法、

【0014】(6) 回収精製された N-メチル-2-ピロリドンの pH が 8.5 ~ 12（該 N-メチル-2-ピロリドンに同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である）であるところの上記 (1) ~
(5) のいずれか一つに記載の方法、

【0015】(7) 回収精製された N-メチル-2-ピロリドンの pH が 9.5 ~ 11.5（該 N-メチル-2-ピロリドンに同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である）であるところの上記 (1) ~ (5) のい
20 づれか一つに記載の方法を挙げることができ

【0016】

【発明の実施の形態】本発明におけるアンモニア又はアミンの添加量は、NMP 溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得た PAS スラリーから PAS を分離した後の NMP を主成分とする液体 100 重量部に対して、上限が 1 重量部、好ましくは 0.5 重量部、より好ましくは 0.1 重量部、かつ下限が 0.001 重量部、好ましくは 0.005 重量部、より好ましくは 0.01 重量部である。上記下限未満では、回収精製後の NMP の pH を高めることができず、上記上限を超えては、回収精製後の NMP の pH が下記の好ましい範囲を超えて高くなり、それにより重合中に副反応が生じて PAS 収率が低下し、かつ PAS の熔融粘度が低下することがあるため好ましくない。

【0017】アンモニア又はアミンとして、好ましくは、アンモニア、第一級アミン (R^1NH_2) 又は第二級アミン (R^2R^3NH) が使用される。ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は好ましくは、夫々独立して C_{1-4} のアルキル基、フェニル基、ベンジル基又は水酸基である。第一級アミン及び第二級アミンとしては、例えば、モノメチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジイソブチルアミン、*t*-ブチルアミン等のアルキルアミン、モノフェニルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン、ヒドロキシルアミンが挙げられる。特に好ましくは、アンモニア又はモノメチルアミンが使用される。

【0018】本発明において、上記のアンモニア又はア
50

ミンが添加されるところの NMP を主成分とする液体は、NMP 溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて得た PAS スラリーから PAS を分離することにより得られるものである。

【0019】NMP 溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて PAS スラリーを製造する方法は特に制限されない。例えば、特公昭 45-3368 号公報に記載の方法、特公昭 52-12240 号公報記載のアルカリ金属カルボン酸塩を使用する方法、米国特許第 4038263 号明細書に記載のハロゲン化リチウム等の重合助剤を使用する方法、特公昭 54-8719 号公報に記載のポリハロ芳香族化合物等の架橋剤を使用する方法、特公昭 63-33775 号公報に記載の異なる水の存在量下、多段階反応を使用する方法等を使用し得る。好ましくは、特開平 5-222196 号公報に記載された、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させて PAS を製造する方法において、反応中に反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめる方法により製造することができる。

【0020】ここで、アルカリ金属硫化物は公知であり、たとえば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びこれらの混合物である。これらの水和物及び水溶液であっても良い。また、これらにそれぞれ対応する水硫化物及び水和物を、それぞれに対応する水酸化物で中和して用いることができる。安価な硫化ナトリウムが好ましい。

【0021】ジハロ芳香族化合物も公知であり、例えば特公昭 45-3368 号公報記載のものから選ぶことができるが、好ましくは *p*-ジクロロベンゼンである。また、少量（20 モル%以下）のジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン又はビフェニルのパラ、メタ又はオルトジハロ物を 1 種類以上用いて共重合体を得ることができる。例えば、*m*-ジクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*p*、*p'*-ジクロロジフェニルエーテル、*m*、*p'*-ジクロロジフェニルエーテル、*m*、*m'*-ジクロロジフェニルエーテル、*p*、*p'*-ジクロロジフェニルスルホン、*m*、*p'*-ジクロロジフェニルスルホン、*m*、*m'*-ジクロロジフェニルスルホン、*p*、*p'*-ジクロロビフェニル、*m*、*p'*-ジクロロビフェニル、*m*、*m'*-ジクロロビフェニルである。

【0022】また、他の少量添加物として、末端停止剤、修飾剤としてのモノハロ化物、又はチオフェノール、ジフェニルジスルフィド等の分子量調節剤を併用することもできる。

【0023】更に、必要により PAS 合成に際して重合触媒を使用することもできる。該重合触媒としては、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム等の酢酸塩、又は塩化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物が挙げられる。PAS 合成に重合触媒を使用すると重合後に

NMPのpHをより低下させることがある。

【0024】また、得られたPASスラリーに酸を添加することができる。これにより、PAS中の金属が取除かれ、結晶化温度を高くでき、成形サイクルが短縮可能となる。ここで使用する酸は、有機酸として、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、モノクロロ酢酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸等の不飽和脂肪酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸等の芳香族カルボン酸、蔞酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸、あるいはメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸等が挙げられ、無機酸として、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸又はリン酸等が挙げられる。また、水素塩としては、例えば、硫酸水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を使用し得る。実機での使用においては、金属部材への腐蝕が少ない有機酸が好ましい。

【0025】こうして得られたPASスラリーから、PASが当業者にとって公知の後処理法、例えば濾過、常圧若しくは減圧フラッシング等によって分離されて、NMPを主成分とする液体が得られる。また、上記のようにして分離した後の未精製のPASを非酸化性雰囲気下において加熱した際に生ずる揮発分、あるいは分離後の未精製PASを温水洗浄等した際に生ずる廃水から水を分離した後の油分等もNMPを含んでおり、これらは単独で又は上記のNMPを主成分とする液体に混合されて処理され得る。

【0026】このようにして得られたNMPを主成分とする液体のpHは、好ましくは8.5未満、特に好ましくは4.0以上8.5未満である。ここで、pHは、該NMPを主成分とする液体に同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である。該NMPを主成分とする液体は、チオフェノールを好ましくは10～500重量ppm、特に好ましくは20～200重量ppm含有し、ジフェニルジスルフィドを0～500重量ppm、好ましくは5～200重量ppm、特に好ましくは10～100重量ppm含有する。上記の各PASの合成法において副生するチオフェノール及びジフェニルジスルフィドの量は通常上記範囲に含まれる。チオフェノール又はジフェニルジスルフィドの量が上記上限を超えると、除去が不十分となることがある。上記の各PASの合成法において、解重合を生ずると上記液体中のチオフェノール、ジフェニルジスルフィドの量が、夫々、最大2000重量ppm程度及び最大1000重量ppm程度に増大し、そのpHも著しく低下する傾向を示す。このような液体は、通常のPAS合成の操業から生ずるものではなく、希な異常操業から生ずるものであるが、本発明の方法は、このような液体についても使用可能である。

【0027】本発明においては、上記のNMPを主成分

とする液体に、アンモニア又はアミンが添加される。アンモニア又はアミンはそのまま添加することもできるが、好ましくはアンモニア又はアミンの溶液、特に好ましくはアンモニア又はアミンの水溶液の形態で添加することができる。

【0028】本発明において蒸留自体は公知であり、好ましくは常圧蒸留、減圧蒸留が用いられる。

【0029】該蒸留後に得られたNMPは、殆どチオフェノール、ジフェニルジスルフィド等の酸性物質を含まず、そのpHは、好ましくは8.5～12、特に好ましくは9.5～11.5である。ここで、pHは、該NMPに同重量のイオン交換水を添加した混合物について測定した値である。従って、該NMPは、PAS合成にそのまま循環使用できて、PASの分子量及び熔融粘度を低下させることがなく安定生産を確保することができる。

【0030】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0031】

【実施例】実施例において、pHは、いずれも測定試料に同重量のイオン交換水を加えた混合物について測定した。PPSの熔融粘度V6は、島津製作所製フローテスターCFT-500Cにより、温度300℃、荷重1.96MPa、ダイL/D=10/1で予熱6分後に測定した値である。PPS製造後のNMPを主成分とする液体は、下記のようにして得た。

【0032】合成例1

150リットルのオートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ(60.9重量%Na₂S)18.74kg(146.27モル)とNMP(pH:10.2)45.00kgを仕込んだ。窒素気流下攪拌しながら209℃まで昇温して、水4.60kgを留出させた。その後、オートクレーブを密閉して180℃まで冷却し、パラジクロロベンゼン(以下ではp-DCBと略すことがある)21.50kg[Na₂S/p-DCB(モル比)=1.000]及びNMP18.00kgを仕込んだ。液温150℃で窒素ガスを用いて9.8×10⁴Paに加圧して昇温を開始した。液温260℃で2時間攪拌し反応を進め、次いで降温した。得られたスラリーを濾過してPPSを分離し、淡黄色の濾液(NMPを主成分とする液体)(A1)を得た。この濾液のpHは7.70であった。また、得られたPPSの熔融粘度V6は、42.5Pa・sであった。

【0033】合成例2

合成例1同じに反応を行った。降温時70℃になった時点で酢酸を43.9g(仕込Na₂Sに対して0.5モル%)添加して攪拌し、更に降温を継続した。得られたスラリーを濾過してPPSを分離し、淡褐色の濾液(NMPを主成分とする液体)(A2)を得た。この濾液の

pHは4.62であった。また、得られたPPSの溶融粘度V6は、38.3 Pa・sであった。

【0034】

【実施例1】濾液(A1)900グラムに40重量%モノメチルアミン水溶液0.22グラム(濾液100重量部に対してモノメチルアミン0.0097重量部に相当する)を加え、次いで常圧蒸留を行ってNMPを精製した。得られたNMPのpHは9.50であり、かつNMPの収率は99.0%であった。次いで、5リットルのオートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ(60.9重量%Na₂S)0.51kg(4モル)と上記のようにして回収されたNMP1.23kgを仕込んだ。窒素気流下撹拌しながら209℃まで昇温して、水0.13kgを留出させた。その後、オートクレーブを密閉して180℃まで冷却し、パラジクロロベンゼン(p-DCB)0.59kg[Na₂S/p-DCB(モル比)=1.000]及び上記のようにして回収されたNMP0.49kgを仕込んだ。液温150℃で窒素ガスを用いて9.8×10⁴Paに加圧して昇温を開始した。液温260℃で2時間撹拌し反応を進め、次いで降温した。得られたスラリーを濾過してPPSを分離し、約70℃の温水で洗浄した。該PPSの溶融粘度V6は、43.0 Pa・sであった。

【0035】

【実施例2】濾液(A1)900グラムに40重量%モノメチルアミン水溶液0.50グラム(濾液100重量部に対してモノメチルアミン0.022重量部に相当する)を加え、次いで常圧蒸留を行ってNMPを精製した。得られたNMPのpHは10.61であり、かつNMPの収率は99.0%であった。次いで、得られたNMPを使用して、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、43.7 Pa・sであった。

【0036】

【実施例3】濾液(A1)900グラムに40重量%モノメチルアミン水溶液2.10グラム(濾液100重量部に対してモノメチルアミン0.093重量部に相当する)を加え、次いで常圧蒸留を行ってNMPを精製した。得られたNMPのpHは11.35であり、かつNMPの収率は98.9%であった。次いで、得られたNMPを使用して、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、44.1 Pa・sであった。

【0037】

【実施例4】濾液(A1)900グラムに26重量%アンモニア水溶液0.77グラム(濾液100重量部に対してアンモニア0.022重量部に相当する)を加え、次いで常圧蒸留を行ってNMPを精製した。得られたNMPのpHは11.02であり、かつNMPの収率は98.7%であった。次いで、得られたNMPを使用し

て、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、41.9 Pa・sであった。

【0038】

【実施例5】濾液(A2)900グラムに40重量%モノメチルアミン水溶液0.5グラム(濾液100重量部に対してモノメチルアミン0.022重量部に相当する)を加え、次いで常圧蒸留を行ってNMPを精製した。得られたNMPのpHは10.10であり、かつNMPの収率は98.7%であった。次いで、得られたNMPを使用して、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、42.7 Pa・sであった。

【0039】

【比較例1】濾液(A1)900グラムをそのまま使用して、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、37.1 Pa・sであった。

【0040】

【比較例2】濾液(A2)900グラムをそのまま使用して、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、35.2 Pa・sであった。

【0041】

【比較例3】濾液(A1)900グラムを常圧蒸留してNMPを精製した。得られたNMPのpHは8.10であり、かつNMPの収率は99.1%であった。次いで、得られたNMPを使用して、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、38.8 Pa・sであった。

【0042】

【比較例4】濾液(A1)900グラムに40重量%モノメチルアミン水溶液10グラム(濾液100重量部に対してモノメチルアミン1.332重量部に相当する)を加え、次いで常圧蒸留を行ってNMPを精製した。得られたNMPのpHは12.91であり、かつNMPの収率は98.5%であった。次いで、得られたNMPを使用して、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、36.2 Pa・sであった。

【0043】

【参考例1】濾液(A1)900グラムに49重量%水酸化ナトリウム水溶液0.46グラム(濾液100重量部に対して水酸化ナトリウム0.025重量部に相当する)を加え、次いで常圧蒸留を行ってNMPを精製した。得られたNMPのpHは10.42であり、かつNMPの収率は91.5%であった。次いで、得られたNMPを使用して、実施例1と同一条件で重合を実施しPPSを得た。該PPSの溶融粘度V6は、44.0 Pa・sであった。蒸留前後のNMPのpH、添加物の種類

及び量、PPSの溶融粘度V6等を表1に示した。

【0044】

【表1】

	実施例				比較例				参考例
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
濾液									1
種類	A1	A1	A1	A1	A2	A1	A2	A1	A1
pH	7.70	7.70	7.70	7.70	4.62	7.70	4.62	7.70	7.70
添加物(濾液100重量部に対する重量部)									
モノメチルアミン	0.0097	0.022	0.093	-	0.022	-	-	-	-
アンモニア	-	-	-	0.022	-	-	-	-	-
水酸化ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	0.025
蒸留後NMP									
pH	9.50	10.61	11.35	11.02	10.10	-	-	8.10	12.81
収率(重量%)	99.0	99.0	98.9	98.7	98.7	-	-	99.1	98.2
PPS									
溶融粘度V6(Pa·s)	43.0	43.7	44.1	41.9	42.7	37.1	35.2	38.8	36.2
									44.0

表1

【0045】実施例1～3は本発明の範囲内でモノメチルアミンの添加量を変化させたものである。モノメチルアミンの添加量を増やすと蒸留後のNMPのpHは増加した。蒸留後のNMPを使用して合成したPPSの溶融粘度V6は、いずれも新しいNMPを使用して合成したPPSの溶融粘度V6(42.5 Pa·s)とほぼ同じ値が得られた。実施例4は、実施例2のモノメチルアミンに代えてアンモニアを使用したものである。モノメチルアミンを添加したときと同様に蒸留後のNMPのpHは増加した。蒸留後のNMPを使用して合成したPPSの溶融粘度V6は多少低下したが本発明の効果を損なうものではなかった。実施例5は、実施例2の濾液に代えて、pHが著しく低い濾液を使用したものである。実施例2と同様に良好な結果が得られた。一方、比較例1及び2は、夫々合成例1及び2で得られた濾液をそのまま使用してPPSを合成したものである。得られたPPSの溶融粘度V6はいずれも著しく低いものであった。比較例3は、アンモニア又はアミンを添加せずに蒸留したものである。蒸留後のNMPのpHを十分に高めることができず、蒸留後のNMPを使用して合成したPPSの溶融粘度V6も著しく低いものであった。比較例4は、モノメチルアミンの添加量が本発明の範囲を超えたものである。蒸留後のNMPのpHが著しく高くなり、該NMPを使用して合成したPPSの溶融粘度V6も著しく低くなった。なお、参考例1は、特開平11-349566号公報記載の方法に基づいてNMPを蒸留したものである。本発明の方法によれば、参考例1の方法に比べてより高い収率でNMPを回収し得ることが分かった。

【0046】

【発明の効果】本発明は、PASの合成に使用した後のNMPのpHを上げると共に、極めて高い収率でNMPを回収し得るところのNMPの回収精製法を提供するものである。本発明により回収したNMPをPAS合成に再使用すると、新しいNMPをPAS合成に使用したときとほぼ同一の溶融粘度を持つPASを製造し得る。